PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-154307

(43)Date of publication of application : 27.05.2003

(51)Int.Cl. B05D 5/00
B32B 27/30
C08F 20/24
C09K 3/00
D06M 15/277
D06M 15/576

(21)Application number : 2002-199857

(22)Date of filing : 09.07.2002

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(72)Inventor : HASHIGUCHI TSUNENORI
TANAKA KAZUYOSHI

(30)Priority

Priority number : 2001229477 Priority date : 30.07.2001 Priority country : JP

(54) STAINPROOF METHOD AND STAINPROOF BASE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stainproof method by which an outstanding performance such as resistance to wear and washing or water/oil repellency can be imparted to paper or a fibrous material and a stainproof base material.

SOLUTION: This stainproof method is performed in two steps: the first step is to form a film by applying an anionic fluorores in an emulsion composed of a monopolymer of an ethylene unsaturated monomer (A) containing an alkyl fluoride group and/or a copolymer of the ethylene unsaturated monomer (A) containing the alkyl fluoride group and an ethylene unsaturated monomer (B) containing no alkyl fluoride group, and/or a polycondensation adduct of an alcohol (C) containing the alkyl fluoride group, as essential components, or both anionic fluorores in emulsion and aqueous dispersion resin, to a base material, and the second step is to apply the cationic fluorores in emulsion to the base material and thereby, form a stainproof film.

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1]To a substrate, as the 1st-step processing A homopolymer of a fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A), And/or, a copolymer of a fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A), and fluorinated alkyl group a non-containing ethylenic unsaturated monomer (B), And/or, a soil-resistant-finish method making an anionic form fluororesin emulsion which uses a polycondensation adduct of fluorinated alkyl group content alcohol (C) as an essential ingredient adhere to a substrate, making a coat form and making a cation form fluororesin emulsion adhere as the 2nd-step processing further.
[Claim 2]A soil-resistant-finish method according to claim 1 of using together an anionic form fluororesin emulsion and aquosity distributed resin, making it adhering to a substrate in the 1st-step processing, and making a coat forming.
[Claim 3]A soil-resistant-finish method according to claim 1 or 2 that coating weight to substrate weight of an anionic form fluororesin emulsion in the 1st-step processing is 1 to 30 % of the weight, and coating weight to substrate weight of a cation form fluororesin emulsion in the 2nd-step processing is 1 to 30 % of the weight.
[Claim 4]The total amount of fluoride in a processing substrate measured by the alizarin complexone method is 0.05 to 2.0 % of the weight to substrate weight, And a soil-resistant-finish method according to any one of claims 1 to 3 that the amount of fluorine atoms which is carrying out orientation to the surface analyzed by X linear-light electronic-spectroscopic-analysis method is 0.01 - 1atm%.
[Claim 5]A soil-resistant-finish method according to any one of claims 1 to 4 that substrates are one sort chosen from paper, wallpaper, a nonwoven fabric, artificial leather, synthetic leather, textiles, and knitting, or two sorts or more of complexes.
[Claim 6]A soil-resistant-finish method according to any one of claims 1 to 5 that a processing method is a method which combined one sort chosen from the impregnating method, a spray method, and a coating method, or two sorts or more.
[Claim 7]A substrate which substrates are one sort chosen from paper, wallpaper, a nonwoven fabric, artificial leather, synthetic leather, textiles, and knitting, or two sorts or more of complexes, and is characterized by giving a soil-resistant-finish method according to any one of claims 1 to 6.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the substrate which gave the soil-resistant-finish method which can give the outstanding performances, such as abrasion resistance, washing resistance, and water and oil repellency, and the processing method to paper or fibrin material. The abrasion resistance which was superior to the processing method by the conventional fluoro-resin to paper or fibrin material in detail, It is related with the soil-resistant-finish method which can give washing resistance, water and oil repellency, etc., and is related with the substrate chosen from one sort chosen from paper, wallpaper, a nonwoven fabric, artificial leather, synthetic leather, textiles, knitting, etc. which gave this processing method, or two sorts or more of complexes. This invention is available for wide range uses, such as garments, general merchandise, a building material, an interior raw material, a vehicle interior material, and wrapping.

[0002]

[Description of the Prior Art]As the soil-resistant-finish method of providing endurance, conventionally, For example, predrying is performed in the state where make a drainage system fluoro-resin adhere to the 1st step in JP,3-234870,A, and the water-and-oil-repelling effect is not made to reveal, and two steps of processing methods to which the fluoro-resin of an organic solvent system is made to adhere in the 2nd step are proposed. Even if this proposal uses the fluoro-resin which has water and oil repellency with pretreatment by using the 2nd step of the fluoro-resin of the high organic solvent system of penetrating power, it permeates enough, and it fills up with a fluoro-resin uniformly to a substrate, and the surface is made to reveal antifouling property because a fluorine atom carries out orientation regularly. However, since the above-mentioned soil-resistant-finish method is using the organic solvent system fluoro-resin for the 2nd step, it goes against the movement toward environmental impact reduction in recent years (especially measure against VOC).

The actual condition is that it is not adapted for the situation where organic solvent effluent control becomes strong.

Since the organic solvent was used, and the problem of a worker's safety and hygiene and accident prevention top explosion-proof type equipment were needed, there was also a problem in respect of facility cost.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the purpose of this invention is to provide the substrate which gave the soil-resistant-finish method which can give the outstanding performances, such as abrasion resistance, washing resistance, and water and oil repellency, and this soil-resistant-finish method to paper, fibrin material and artificial leather, and synthetic leather.

[0004]

[The arts means to solve] This invention persons receive paper, fibrin material and artificial leather, and synthetic

leather with the specific processing method shown below, as a result of repeating examination wholeheartedly that an aforementioned problem should be solved, It finds out that the substrate which gave the soil-resistant-finish method which can give the outstanding performances, such as abrasion resistance, washing resistance, and water and oil repellency, and this soil-resistant-finish method can be provided, and came to complete this invention.

[0005]This invention as the 1st-step processing to a substrate Namely, the homopolymer of a fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A), And/or, the copolymer of a fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A), and fluorinated alkyl group a non-containing ethylenic unsaturated monomer (B), And/or, make the anionic form fluororesin emulsion which uses the polycondensation adduct of fluorinated alkyl group content alcohol (C) as an essential ingredient adhere to a substrate, and a coat is made to form, The soil-resistant-finish method making a cation form fluororesin emulsion adhere as the 2nd-step processing is provided, [0006]This invention provides the substrate chosen from one sort chosen from the paper, the wallpaper, the nonwoven fabric, artificial leather, the synthetic leather, textiles, and knitting giving the aforementioned soil-resistant-finish method, or two sorts or more of complexes.

[0007]

[Embodiment of the Invention]Subsequently, in carrying out this invention, a required matter is described below concretely.

[0008]Although the substrate as used in the field of this invention can say one sort chosen from paper, wallpaper, a nonwoven fabric, artificial leather, synthetic leather, textiles, knitted fabric, etc., or two sorts or more of complexes and they can be arbitrarily used for it [for the purpose of these], it is not limited to these. The paper; synthetic paper which laminated synthetic resins, such as polyethylene and polypropylene, as a substrate used by this invention, for example; Polyamide, Textiles and knitting which consist of synthetic fibers and these improvement textiles, such as polyester and a polyacrylic; Wool, Textiles and knitting which consist of these mixed use textiles, such as textiles, semi-synthetic fibers, such as knitting; acetate and rayon, etc. which consist of natural fibers, such as silk, cotton, and hemp; **, such as fibrous sheet-like things, such as a nonwoven fabric, are mentioned. a these fibrous sheet-like thing – organic solvent system resin or drainage system resin – preferably, although **** processing, spray processing, or artificial leather and synthetic leather that coating processing (foaming coating is also included) was carried out, and formed the porous layer are mentioned, polyurethane resin, It is not limited at all by said illustration.

[0009]Although there is no end clearly about why the antifouling property outstanding by dividing into two steps the fluororesin in which ionicity differs, and processing it is revealed in this invention, To a substrate the blend liquid which used together anionic form fluororesin emulsion independence and/or an anionic form fluororesin emulsion, and aquosity distributed resin as the 1st step being impregnated, a spray, or by applying, A resinous principle adheres to a substrate firmly and gives the primary water and oil repellency and primary antifouling property to the whole substrate first. Subsequently, the fluorine concentration of a base material surface rises a cation form fluororesin emulsion being impregnated, a spray, or by applying to a substrate as the 2nd step. Thus, the obtained antifouling coat becomes possible [having water and oil repellency advanced as a result and antifouling property].

[0010]About the mechanism of this antifouling property grant, if it guesses from the viewpoint of the ionicity of a fluororesin emulsion, It is thought that the anionic form fluoro-resin solid content impregnated or applied to the substrate in the 1st step is in the state where it has not adhered to a partial substrate in [although it is the whole substrate] micro, When the cation form fluoro-resin which is opposite electrification in ion is impregnated or applied there in the 2nd step, it will stick to the portion to which the anion resin processed in the 1st step has not adhered, i.e., the substrate portion of non-electrification, selectively. Therefore, when the 2nd-step processing is completed, it will be in the state where the fluoro-resin adhered to the whole substrate uniformly, and it will be

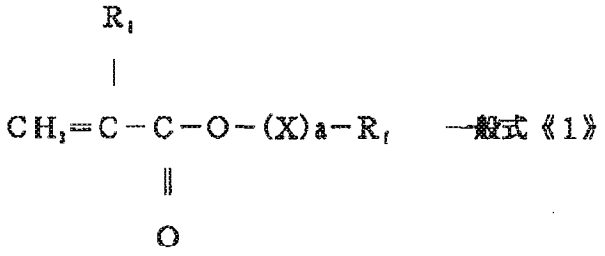
thought that the coat which reveals the characteristics, such as firm endurance, antifouling property, and water and oil repellency, is formed.

[0011]Details are explained below about the anionic form fluororesin emulsion used by this invention, and a cation form fluororesin emulsion.

[0012]If it is a compound which has an ethylene nature unsaturation group and a fluorinated alkyl group in a molecule as a fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A) used by this invention, there will be no restriction in particular. As a fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A) used by this invention, The thing containing an acrylic ester group and its relative group is suitable from points, such as polymerization reaction nature, compatibility over other presentations in the blend liquid for processing treatment, and an ease of acquisition, and the fluorination (meta) acrylate specifically expressed with a following general formula <<1>> is mentioned.

[0013]In this invention, with the blend liquid for processing treatment. All the compounds which result in the various additives for revealing the performance made into the purpose besides an emulsifier, and water and an organic solvent used for the aquosity distributed resin used at the time of the 1st step and 2nd-step impregnating processing, spray processing, or spreading processing (coating processing) and it are meant. Methacrylate, acrylate, fluoro acrylate, and chlorination acrylate shall be named acrylate (meta) generically. namely[0014]

[Formula 1]



$$CH_2=C(R_1)-C(=O)-O-(X)_a-R_f \quad \text{一般式《1》}$$

[0015][R_f among a general formula <<1>> The perphloroalkyl group of the carbon numbers 1-20, Or the thing to which it is a partial fluorination alkyl group, and the oxygen atom intervened into straight chain shape, branched state, or a main chain, To for example, everything but -$(CH_2)_n$- which -$(OCF_2CF_2)_2CF(CF_3)_2$ etc. may be sufficient, R_1 is H, CH_3, Cl, or F, and X is a divalent connecting group, for example, is a connecting group [1]

[0016]

[Formula 2]

$-CH_2CH(CH_2)_n-$ 連結基 [2]

|

OH

$-(CH_2)_xNSO_2-$ 連結基 [3]

|

R_2

$-(CH_2)_xNCO-$ 連結基 [4]

|

R_2

[0017](However, n in connecting group [1] - [4] is an integer of 1-10, and R_2 is an alkyl group of H or the carbon numbers 1-6.)

[0018]Further, [0019]

[Formula 3]

$-CH-$ 連結基 [5]

|

CH_3

$-CH-$ 連結基 [6]

|

CH_2CH_3

CH_3 連結基 [7]

|

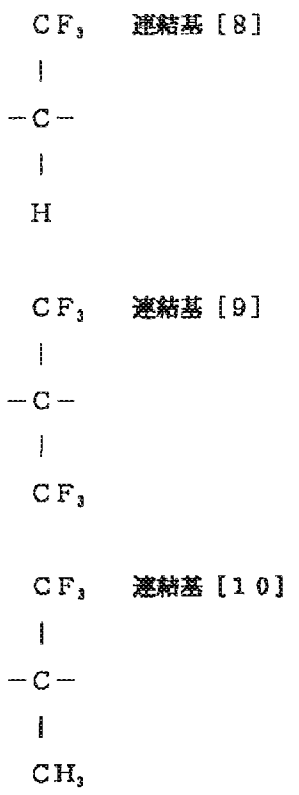
$-C-$

|

CH_3

[0020]or[0021]

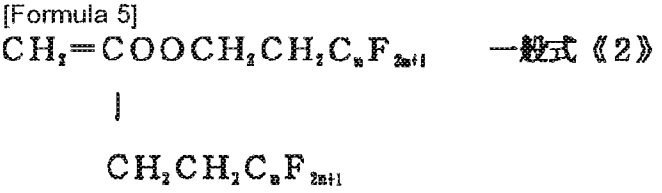
[Formula 4]



[0022]Being by **, a is 0 or 1. The compound expressed with], and the compound which has two or more perphloroalkyl groups in the molecule like a general formula <<2>> [m is an integer of 1-14 among a general formula <<2>>. It is].

[0023]

[Formula 5]



[0024]The thing like the following is mentioned as an example of the fluorinated alkyl group content (meta) acrylate used by this invention. For example, [0025]

[Formula 6]

化合物a1： $CH_2=CHCOOCH_1CH_1C_8F_{17}$

化合物a2：

$$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_1C_8F_{17}$$

化合物a3： $CH_2=CHCOOCH_1CH_2C_{12}F_{25}$

化合物a4：

$$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2C_{12}F_{25}$$

化合物a5： $CH_2=CHCOOCH_1CH_2C_{10}F_{21}$

化合物a6：

$$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2C_{10}F_{21}$$

化合物a7： $CH_2=CHCOOCH_1CH_2C_6F_{13}$

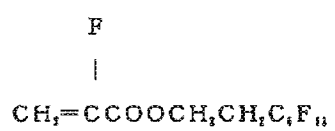
化合物a8：

$$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2C_6F_{13}$$

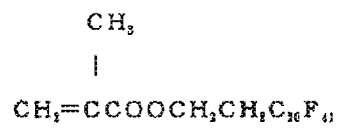
化合物a9： $CH_2=CHCOOCH_1CH_1C_4F_9$

[0026]Further, [0027]
[Formula 7]

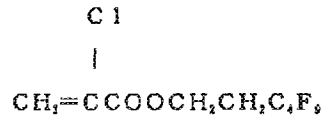
化合物a10：



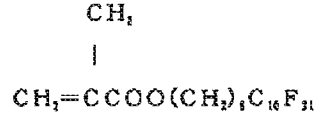
化合物a11：



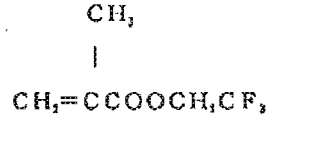
化合物a12：



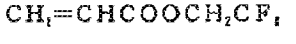
化合物a13：



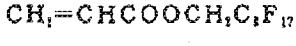
化合物a14：



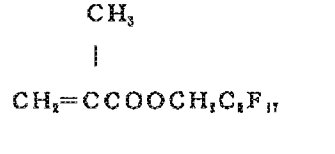
化合物a15：



化合物a16：



化合物a17：

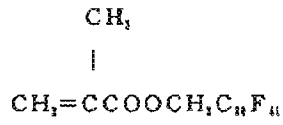


化合物a18：

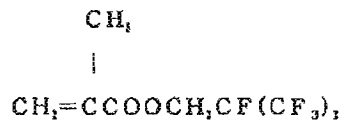
[0028]Further, [0029]

[Formula 8]

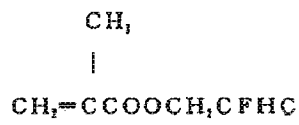
化合物a19：



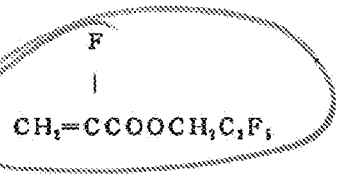
化合物a20：



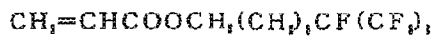
化合物a21：



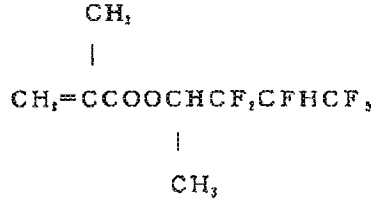
化合物a22：



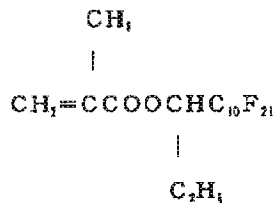
化合物a23：



化合物a24：



化合物a25：

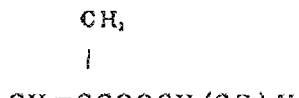


[0030]

[Formula 9]

化合物a26： $CH_2=CHCOOCH_2(CF_2)_2CF(CF_3)_2H$

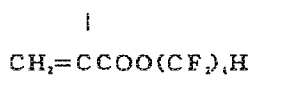
化合物a27：



化合物a28： $CH_2=CHCOOCH_2(CF_2)_4H$

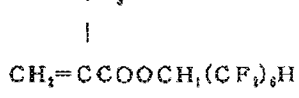
化合物a29： $CH_2=CHCOOCH_2CF_3$

化合物a30：



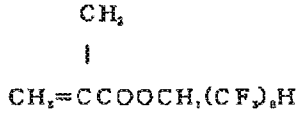
化合物a31： $CH_2=CHCOOCH_2(CF_2)_6H$

化合物a32：



化合物a33： $CH_2=CHCOOCH_2(CF_2)_8H$

化合物a34：



化合物a35： $CH_2=CHCOOCH_2(CF_2)_{10}H$

化合物a36： $CH_2=CHCOOCH_2(CF_2)_{12}H$

[0031]
[Formula 10]

化合物ａ３７： $CH_2=CHCOOCH_2(CF_2)_{14}H$

化合物ａ３８： $CH_2=CHCOOCH_2(CF_2)_{18}H$

化合物ａ３９：

```
                CH3
                |
CH2=CHCOOC(CF2)4H
                |
                CH3
```

化合物ａ４０： $CH_2=CHCOOCH_2CH_2(CF_2)_7H$

化合物ａ４１：

```
        CH3
        |
CH2=CCOOCH2CH2(CF2)7H
```

化合物ａ４２：

```
        CH3   CH3
        |     |
CH2=CCOOC(CF2)4H
              |
              CH3
```

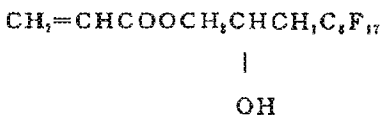
化合物ａ４３：

```
                CF3
                |
CH2=CHCOOCHC8F17
```

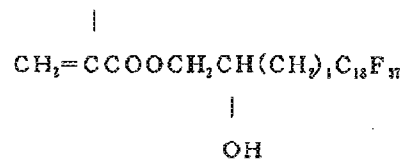
化合物ａ４４： $CH_2=CHCOOCH_2C_2F_5$

[0032]
[Formula 11]

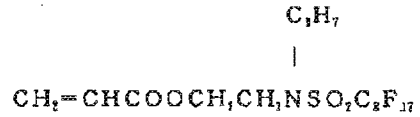
化合物a45：



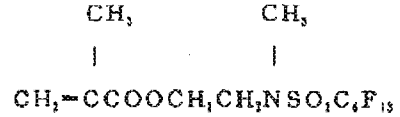
化合物a46：



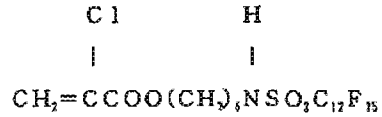
化合物a47：



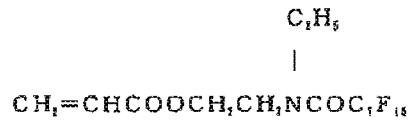
化合物a48：



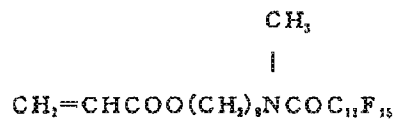
化合物a49：



化合物a50：



化合物a51：

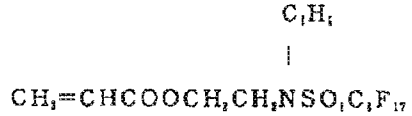


[0033]

[Formula 12]

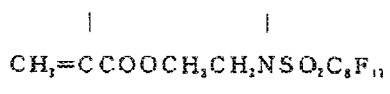
化合物a52： $CH_2=CHCOO(CH_2)_2(CF_2)_8CF(CF_3)_2$

化合物a53：

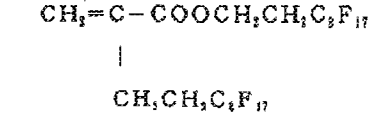


化合物a54：

化合物a55：



化合物a56：



[0034]Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. A fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A) may use only one kind, and may use two or more kinds simultaneously.

[0035]The fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A) used by this invention is introduced into intramolecular in order to adhere to the base material surface concerning this invention and to give advanced antifouling property, water repellence, and endurance.

[0036]The carbon number of the fluorinated alkyl group in the fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A) used by this invention, and/or a fluorination alkenyl group, In order to reveal the water repellence of an antifouling coat, the range of 3-20 is preferred, and in order to reveal more advanced water repellence and to hold the stability of an emulsion, the range of 6-12 is more preferred.

[0037]*The anionic form and cation form fluororesin emulsion which are used by this invention*, The homopolymer produced by making one sort of the above-mentioned fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A) or two sorts or more polymerize independently may be used, and copolymerization of said unsaturated monomer (A), and the fluorinated alkyl group non-containing ethylenic unsaturated monomer (B) may be carried out. This monomer (B) can be suitably chosen according to the purpose in consideration of compatibility, polymerization reaction nature, cost, etc. to other raw materials in the blend liquid for processing treatment. In this invention, with the blend liquid for processing treatment. All the compounds which result in the various additives for revealing the performance made into the purpose besides an emulsifier, and water and an organic solvent used for the aquosity distributed resin used at the time of the 1st step and 2nd-step impregnating processing, spray processing, or spreading processing and it are meant.

[0038]As fluorinated alkyl group a non-containing ethylenic unsaturated monomer (B) used by this invention, there is no restriction in particular, and if it is a compound of publicly known public use, anything can be used. As an example of this monomer (B), for example Ethylene, propylene, Butylene, butadiene, isoprene, styrene, nuclear substitution styrene, diacetone acrylamide, Acrylonitrile, acrylamide, chloroprene, VCM/PVC, a vinylidene chloride, Fatty acid vinyl, such as vinylpyridine, N-vinyl pyrrolidone, vinylsulfonic acid, and vinyl acetate, As a derivative of carboxylic acid [of monovalence, such as alpha, beta-ethylenic unsaturated carboxylic acid, i.e.,

acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, boletic acid, and itaconic acid thru/or bivalence] and alpha, and beta-ethylenic unsaturated carboxylic acid, The carbon number of an alkyl group The acrylic acid alkyl ester (meta) (acrylic acid alkyl ester shall name generically both acrylic acid alkyl ester and methacrylic acid alkyl ester henceforth (meta)) of 1-18, Namely, methyl of acrylic acid (meta), ethyl, propyl, butyl, octyl, The hydroxy alkyl ester of the carbon numbers 1-18 of acrylic acid, such as 2-ethylhexyl, decyl, dodecyl, and stearylester (meta), i.e., 2-hydroxy ethyl ester, hydroxy propyl ester, hydroxy butylester, etc. can be illustrated, [0039]As other monomers (B), the amino alkyl ester of the carbon numbers 1-18 of acrylic acid (meta). for example, dimethylamino ethyl ester and diethylamino ethyl ester. The carbon number of acrylic acid (meta) diethylamino propyl ester etc. The ether acid matter content alkyl ester of 3-18. for example, methoxy ethyl ester and ethoxyethyl ester and methoxy propyl ester. Methyl cull BIRUESUTERU, ethyl cull BIRUESUTERU, butyl cull BIRUESUTERU, etc., a bridged bond content monomer (for example, dicyclopentanil oxyl ethyl (meta-) acrylate.) Isobornyl oxyl ethyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, Adamanthyl (meta) acrylate, dimethyl adamanthyl (meta) acrylate, Dicyclopentanil(metha)acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, etc., an alkyl carbon number -- alkyl vinyl ether (for example, the methyl vinyl ether, propylvinyl ether, dodecylvinyl ether, etc.) of 1-18, and glycidyl ester (for example, glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, etc.) of acrylic acid (meta-) -- further, The various macro monomers of the Sartomer styrene macro monomer 4500, Toagosei AA-6, and AN-6 grade can be illustrated, [0040]As other fluorinated alkyl group non-containing ethylenic unsaturated monomers (B) used by this invention, a silane KAPPUNGU group content monomer (gamma-methacryloxypropyl methoxysilane.) Gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-methacryloxpropyl trimethoxy silane, gamma-acryloxyprophyl methyl trimetoxysilane, gamma-acryloxypropylmethyldimethoxysilane, the monomer (acrylic acid.) which contains a polar group division anionic group and a hydroxyl group in molecules, such as a vinyl TORIMECHIKI gardenia fruit run Methacrylic acid, 2-(meta) acryloyloxyethyl succinic acid, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, partial sulfonation styrene, Mono- (acryloyloxyethyl) acid phosphate, mono- (methacryloxyethyl) acid phosphate, The silicone mono- (meta) acrylate which has a poly dimethylsiloxane chain, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate and 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, the acrylate (meta) containing a polyoxyalkylene group, a vinyl system monomer, etc. are mentioned.

[0041]Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. Only one kind may be used for fluorinated alkyl group the non-containing ethylenic unsaturated monomer concerning this invention (B), and two or more kinds may be simultaneously used for it.

[0042]Although the rate of said monomer in the case of obtaining as a copolymer the anionic form and cation form fluororesin emulsion which are used by this invention (A), and said monomer (B) changes with the blend liquid presentation for processing treatment, the performance levels of the antifouling coat made into the purpose, coating methods, etc., It is the range of (A)/(B) =5 - 95/95 - 5 weight ratio preferably, is the range of (A)/(B) =30 - 80/70 - 20 weight ratio more preferably, and is the range of (A)/(B) =40 - 70/60 - 30 weight ratio especially preferably.

[0043]It is preferred any of the melting point of the polymer of an anionic form and a cation form fluororesin emulsion, a glass transition point or flow beginning temperature, and softening temperature which are used by this invention they are, and it is not less than 20 **, and is the range of 50-160 ** more preferably. A homopolymer and a copolymer are also included in the polymer as used in the field of this invention.

[0044]The ranges of the weight average molecular weight of the polymer of the anionic form and cation form fluororesin emulsion which are used by this invention are 700-100,000 preferably, and the ranges of it are 3,000-30,000 more preferably. If it is this range, the outstanding endurance, antifouling property, and the adhesion to a substrate can be acquired.

[0045]Although there is no restriction in the manufacturing method of the homopolymer concerning this invention, or a copolymer in any way and it can manufacture based on polymerization mechanisms, such as a publicly

known method, i.e., a radical polymerization method, a cationic polymerization method, and an anionic polymerization method, by solution polymerization method, mass polymerization method, an emulsion polymerization method, etc., Especially a radical polymerization method is simple and industrially preferred.
[0046]In this case -- as a polymerization initiator -- this industry -- a publicly known thing can be used, for example, azo compounds, such as peroxides, such as benzoyl peroxide and hyperoxidation diacyl, azobisisobutyronitrile, and phenylazo triphenylmethane, metal chelate compound, etc. are mentioned.
[0047]Chain transfer agents, such as lauryl mercaptan, 2-mercaptoethanol, ethylthioglycolic acid, and octylthio glycolic acid, and also coupling group content thiol compounds, such as gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, can be used if needed.
[0048]Also by the polymerization which makes an energy source photopolymerization or the radiation under existence of a photosensitizer and a photoinitiator, and heat, it can be random in the fluorine system concerning this invention, or a block copolymer can be obtained.
[0049]Although either under existence of a solvent or nonexistence can carry out a polymerization reaction, especially limitation is not carried out, as a solvent which the direction in under solvent existence is preferred, and uses, For example, ethanol, isopropyl alcohol, n-butanol, iso-butanol, Alcohols, such as tert-butanol; Acetone, methyl ethyl ketone, Ketone, such as methyl isobutyl ketone and methyl amyl ketone; Methyl acetate, Ester species, such as ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, and butyl lactate; 2-hydroxypropanoic acid methyl, 2-hydroxypropanoic acid ethyl, 2-hydroxypropanoic acid propyl, 2-hydroxypropanoic acid butyl, 2-methoxy methyl propionate, 2-methoxy ethyl propionate, 2-methoxy propionic acid propyl, Monocarboxylic acid ester species, such as 2-methoxy butyl propionate; Dimethylformamide, Polar solvents, such as dimethyl sulfoxide and N-methyl pyrrolidone; Methyl cellosolve, Ether, such as cellosolve, butyl cellosolve, butylcarbitol, and ethylcellosolve acetate; Propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate. Propylene glycol and ester species of those, such as propylene glycol monoethyl ether acetate and propylene glycol monobutyl ether acetate; 1,1,1-trichloroethane, halogen system solvent [, such as chloroform,]; -- tetrahydrofuran; -- ether [, such as dioxane,]; -- aromatic hydrocarbon [, such as benzene, toluene and xylene,]; -- all of fluorination inert liquids, such as perphloro octane and perphloro tri-n-butylamine, can be used further. Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example.
[0050]Initiator concentration and chain transfer agent concentration can usually adjust the weight average molecular weight of the polymer of the anionic form and cation form fluororesin emulsion which are used by this invention in the desirable range.
[0051]As an anionic form fluororesin emulsion used by this invention, Although the homopolymer of the above-mentioned fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A) and/or the copolymer of a fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A), and fluorinated alkyl group a non-containing ethylenic unsaturated monomer (B) can be used as above-mentioned, In addition, the polycondensation adduct of fluorinated alkyl group content alcohol (C) can also be used.
[0052]With the polycondensation adduct of the fluorinated alkyl group content alcohol (C) used by this invention. Monovalence or polyhydric alcohol in which the monovalence or polyhydric alcohol in which a carbon number contains the fluorinated alkyl group and/or fluorination alkenyl group of 3-20, and a carbon number have a hydrocarbon system skeleton of 3-30, And the weight average molecular weight obtained by a polycondensation with the carboxylic acid (poly) in which a carbon number does not contain or contain the fluorinated alkyl group which are 4-20 is preferred, and they are 1000 or more ester compounds (poly), [0053]Monovalence or polyhydric alcohol in which the monovalence or polyhydric alcohol in which a carbon number contains the fluorinated alkyl group and/or fluorination alkenyl group of 3-20, and a carbon number have a hydrocarbon system skeleton of 3-30, and the weight average molecular weight obtained by the polycondensation of the organic (poly) isocyanates of publicly known public use -- 700 or more urethane compounds (poly) -- and [0054]The epoxy group content

monomer containing the fluorinated alkyl group and/or fluorination alkenyl group of the carbon numbers 3-20, and the polo RIREN oxide which does not contain a fluorinated alkyl group, Or the weight average molecular weight obtained by a polycondensation with the epoxy compound of publicly known public use, such as epichlorohydrin, says 3000 or more polycondensation additions.

[0055]Fluorinated alkyl group content alcohol (C) and fluorinated alkyl group content (poly) carboxylic acid can use alcohol and (poly) carboxylic acid containing the fluorinated alkyl group of publicly known public use. As an example of the raw material which constitutes this polycondensation adduct, the compound shown below is mentioned, for example.

[0056]

compound C1: $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ compound C2:$C_7F_{15}CH_2CH_2OH$ compound C3 : $C_7F_{15}CH_2OH$ compound C4: . $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ compound C5: $C_6F_{13}SO_2N(CH_3)$ CH_2CH_2OH compound C6: $C_6F_{13}SO_2N$. (C_3H_7) CH_2CH_2OH compound C7: $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)$ $CH_2CH(OH)$ CH_2OH compound C8: . $C_9F_{17}O(C_6H_4)$ CH_2CH_2OH compound C9: $C_9F_{15}CON(C_2H_5)$ CH_2CH_2OH compound C10: . $C_{10}F_{19}N(C_2H_5)$ CH_2CH_2OH compound C11: $C_7F_{15}COOH$ compound C12. : $C_9F_{17}O(C6H4)$ COOH compound C13: $C_8F_{17}SO_2N(C3H7)$ CH2COOH compound C14:$C_8F_{17}CH2CH2C(COOH)$ HCOOH [0057]As an example of the above-mentioned carboxylic acid, for example Succinic acid, adipic acid, Azelaic acid, sebacic acid, Sabah Ching acid, trimellitic acid, dodecane dicarboxylic acid, A maleic anhydride, fumaric acid, 1,3-cyclopentane dicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, Phthalic acid, 1, 4-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 5-naphthalene dicarboxylic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, naphthalic acid, biphenyl dicarboxylic acid, The anhydride or ester plasticity derivative of 1,2-bis(phenoxy)ethane-p,p'-dicarboxylic acid and these dicarboxylic acid; the ester plasticity derivative of para-hydroxybenzoic acid, p-(2-hydroxyethoxy) benzoic acid, and these hydroxycarboxylic acid, etc. mention, and it is ****.

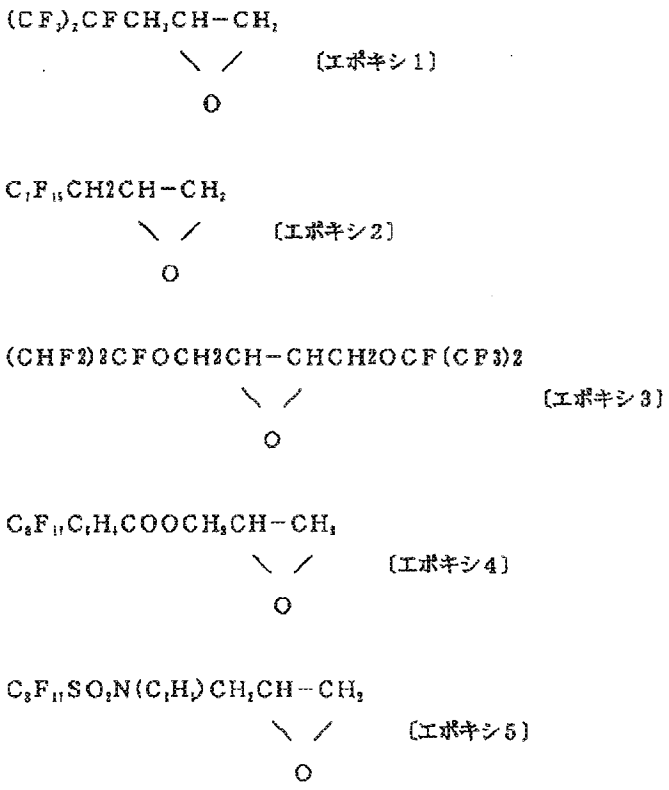
[0058]As the monovalence of a hydrocarbon system, or an example of polyhydric alcohol, For example, ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, a polypropylene glycol, Glycerin, ethylene glycol monomethyl ether, 2-ethylhexanol, Stearyl alcohol, a diethylene glycol, triethylene glycol, Tetraethylene glycol, a polyethylene glycol (molecular weights 300-6,000), Dipropylene glycol, tripropylene glycol, screw hydroxyethoxybenzene, 1,4-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexane dimethanol, bisphenol A, hydrogenation bisphenol A, hydroquinone, those alkylene oxide adducts, etc. are mentioned.

[0059]As an example of organic (poly) isocyanates, For example, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, - diphenylmethane diisocyanate, and 4 and 4 '2, 4'-diphenylmethane diisocyanate, 2,2'-diphenylmethane diisocyanate, the 3,3'-dimethyl- 4, 4'-biphenylene di-isocyanate, The 3,3'-dimethoxy- 4, 4'-biphenylene di-isocyanate, The 3,3'-dichloro- 4, 4'-biphenylene di-isocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, 1,5-tetrahydronaphthalene diisocyanate, tetramethylene di-isocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, dodeca methylene di-isocyanate, Trimethyl hexamethylene di-isocyanate, 1, 3-cyclohexylene diisocyanate, 1,4-cyclohexylenediisocyanate, xylylene diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, lysine diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, the 3,3'-dimethyl- 4, 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, etc. are mentioned.

[0060]The compounds following, for example as an epoxy group content monomer containing the fluorinated alkyl group and/or fluorination alkenyl group of the carbon numbers 3-20 used by this invention, [Epoxy 1] -[Epoxy 5] ** is mentioned. Of course, this invention is not what is limited in any way by the following example.

[0061]

[Formula 13]



〔エポキシ1〕

〔エポキシ2〕

〔エポキシ3〕

〔エポキシ4〕

〔エポキシ5〕

[0062]The polycondensation adduct of the fluorinated alkyl group content alcohol (C) used by this invention An ester compound (poly), Or a urethane compound (poly) and an epoxy compound independent may be sufficient, and it does not matter even if it is an ester compound (poly), a urethane compound (poly), and two or more sorts of mixtures of the epoxy compounds.

[0063]The fluororesin emulsion used by this invention is obtained by emulsion-izing the above-mentioned compound with an emulsifier. Although the emulsifier used in that case can use the compound of publicly known public use, since the fluororesin emulsions used for the 1st step and the 2nd step are an anionic form and a cation form, respectively, it must be used in consideration of the ionicity by this invention. That is, a cation form must be used for the fluororesin emulsion for antifouling coat formation of the 2nd step at the fluororesin emulsion for antifouling coat formation of the 1st step using an anionic form. However, it can be used also when emulsifying which fluororesin emulsion about a nonionic emulsifier.

[0064]As an example of the emulsifier used by this invention, for example Polyoxyethylene nonylphenyl ether, Polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene styrene-ized phenyl ether, The Nonion system emulsifiers, such as polyoxyethylene sorbitol tetra oleate; Fatty acid salt, such as sodium oleate, Alkyl-sulfuric-acid ester salt, alkylbenzene sulfonate, alkyl sulfosuccinate, Naphthalene sulfonate, alkane sulfonate sodium salt, Anionic system emulsifiers, such as an alkyl diphenyl ether specific sulfonate salt; Polyoxyethylene alkyl sulfate, Cation system emulsifiers, such as the Nonion anionic system emulsifiers, such as polyoxyethylene alkylphenyl sulfate, and alkyl trimethylammonium salt, the special emulsifier of a fluorine system and a silicone series, etc. are mentioned.

[0065]Since desired water and oil repellency is revealed and it has the outstanding endurance and antifouling property, the anionic form fluororesin emulsion used by this invention and a cation form fluororesin emulsion contain a fluorine atom in 10 to 60% of the weight of the range more preferably 5% of the weight or more during a presentation.

[0066]It is preferred to use together an anionic form fluororesin emulsion and aquosity distributed resin, to make it adhere to a substrate in the 1st-step processing in this invention, and to make a coat form. In the antifouling coat

formation process of the 1st step, since the binder role of an anionic form fluororesin emulsion and a substrate is played and also the improvement in binding nature with a substrate and waterproofness, and abrasion resistance are provided, it becomes an effective means to use aquosity distributed resin together.

[0067]As aquosity distributed resin used by this invention, although each resin of publicly known public use can use it, For example, polyurethane resin, polyester resin, polyvinyl chloride resin, An epoxy resin, phenol resin, melamine resin, ethylene/vinyl chloride copolymer, Polyacrylic ester resin, styrene/butadiene copolymer, styrene / butadiene / acrylic ester copolymer, An acrylonitrile butadiene copolymer, an acrylic acid ester butadiene copolymer, The polymer emulsion of ethylene/vinyl acetate copolymer, vinyl acetate resin, vinyl acetate/acrylic ester copolymer, and styrene/acrylic ester copolymer, a macromolecular latex emulsion, etc. are mentioned.

[0068]The ratio of both in the case of an anionic form fluororesin emulsion and a binder, i.e., aquosity distributed resin, being mixed, and using in the 1st-step processing concerning this invention, In a solid content weight ratio, it is the range of 4 / 100 - 30/100 preferably, and is the range of 7 / 100 - 15/100 more preferably. If an anionic form fluororesin emulsion and aquosity distributed resin are mixed and used by the solid content weight ratio of this range, the outstanding antifouling property and endurance can be revealed.

[0069]In the soil-resistant-finish method of this invention, the coating weight to the substrate weight of the anionic form fluororesin emulsion in the 1st-step processing is 1 to 30 % of the weight preferably, And the coating weight to the substrate weight of the cation form fluororesin emulsion in the 2nd-step processing is 1 to 30 % of the weight preferably.

[0070]The treatment bath concentration of the 1st step concerning this invention and the 2nd step must be determined in consideration of the balance of the cost generated by military requirement levels, such as endurance and antifouling property, and processing. In order to maintain performance and to reveal a cost merit, the treatment bath concentration of any of the 1st step and the 2nd step is converted into resin solid content, its 0.05 to 10.0 % of the weight is preferred, and its 0.2 to 5 % of the weight is more preferred.

[0071]The concentration (it measures by the alizarin complexone method) of the fluorine element of the whole last processing substrate which gave the soil-resistant-finish method of this invention is 0.05 to 2.0 % of the weight preferably to substrate weight, and is 0.10 to 1.1% of the weight of a range more preferably. The fluorine atom concentration (it measures by X linear-light electronic-spectroscopic-analysis method) of the surface is 0.01 - 1atm% preferably, and is 0.05 - 0.5atm% of a range more preferably.

[0072]The fluorine element concentration of the whole processing substrate in this invention, Dotite AI Husson (made by , Inc. Dojin Chemical Laboratory) who is a colorimetry reagent of a fluorine atom is used, and it is the alizarin complexone method (in oxygen). [burn and] Mean the fluorine element concentration (% of the weight) quantified by the analytical method which carries out the colorimetry of the fluoric acid which carried out decomposition generation, and the fluorine atom concentration of the surface, The fluorine atom concentration (atm%) obtained by XPS (X-Ray PhotoelectronSpectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy) analysis using the AXIS-HS type by KRATOS is meant.

[0073]In this invention, the publicly known method usually used can be used as a method of making a fluororesin emulsion adhering to a substrate firmly, for example, dip coating, the impregnating method, a spray coating method, the coating applying method, etc. can be chosen suitably, and can be used, or it may combine and use. After making the liquid which contains a fluororesin emulsion by the above methods adhere, heat adherence by desiccation and curing can be performed.

[0074]Although the drying condition after concrete resin adhesion does not carry out limitation in particular, after making the aquosity distributed resin which plays a role of the anionic form fluororesin emulsion of the 1st step, and a binder adhere to a substrate, Usually, it is preferably required, 80 ** - 200 ** of time, i.e., drying time until the processed resin is not eluted to the cation form fluororesin emulsion of the 2nd step, until a processing substrate gets dry at 100 ** - 140 ** more preferably. Subsequently, the cation form fluororesin emulsion of the

2nd step is made to adhere, and 80 ** - 200 ** of the desiccation and curing for 30 seconds - 10 minutes are usually more preferably suitable for desiccation and the conditions which carry out curing at 120 ** - 180 ** preferably.

[0075]As a substrate which gave the soil-resistant-finish method of this invention, one sort chosen from paper, wallpaper, a nonwoven fabric, artificial leather, synthetic leather, textiles, and knitting or two sorts or more of complexes etc. are mentioned, for example.

[0076]As a use of the processing substrate which gave the soil-resistant-finish method of this invention, it can apply to various fields, such as garments, general merchandise, a building material, an interior raw material, a vehicle interior material, and wrapping, and is not limited in particular, for example.

[0077]As mentioned above, the mode of this invention as the 1st-step processing to a substrate The homopolymer of a fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A), And/or, the copolymer of a fluorinated alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A), and fluorinated alkyl group a non-containing ethylenic unsaturated monomer (B), And/or, make the anionic form fluororesin emulsion which uses the polycondensation adduct of fluorinated alkyl group content alcohol (C) as an essential ingredient adhere to a substrate, and a coat is made to form, The soil-resistant-finish method making a cation form fluororesin emulsion adhere as the 2nd-step processing is started.

[0078]As one of the modes of other of this invention, the above-mentioned soil-resistant-finish method of using together an anionic form fluororesin emulsion and aquosity distributed resin, making it adhering to a substrate, and making a coat forming is started in the 1st-step processing.

[0079]As one of the modes of other of this invention, the coating weight to the substrate weight of the anionic form fluororesin emulsion in the 1st-step processing is 1 to 30 % of the weight, And the coating weight to the substrate weight of the cation form fluororesin emulsion in the 2nd-step processing is applied to each of above-mentioned soil-resistant-finish methods which are 1 to 30 % of the weight.

[0080]As one of the modes of other of this invention, the total amount of fluoride in the processing substrate measured by the alizarin complexone method is 0.05 to 2.0 % of the weight to substrate weight, And the amount of fluorine atoms which is carrying out orientation to the surface measured by X linear-light electronic-spectroscopic-analysis method is applied to each of above-mentioned soil-resistant-finish methods which are 0.01 - 1atm%.

[0081]As one of the modes of other of this invention, a substrate is applied to each of above-mentioned soil-resistant-finish methods which are one sort chosen from paper, wallpaper, a nonwoven fabric, artificial leather, synthetic leather, textiles, and knitting, or two sorts or more of complexes.

[0082]As one of the modes of other of this invention, a processing method starts each of above-mentioned soil-resistant-finish methods which are methods which combined one sort chosen from the impregnating method, a spray method, and a coating method, or two sorts or more.

[0083]As one of the modes of other of this invention, it is one sort chosen from paper, wallpaper, a nonwoven fabric, artificial leather, synthetic leather, textiles, and knitting, or two sorts or more of complexes, and the substrate which gave each of above-mentioned soil-resistant-finish methods is started.

[0084]

[Example]Hereafter, an example and a comparative example explain this invention much more concretely. Unless a notice has % especially in below, it is a weight reference altogether. The various characteristics of the sample were measured by the following methods. This invention is not limited only to these examples.

[0085][Practice of AQ test] As shown in Table 1, water was mixed with isopropyl alcohol at the rate of a constant ratio as a standard testing liquid, and a "series" was given as a name which expresses water-repellent strength gradually to each solution. The water repellence of the processing substrate was quantitatively evaluated with the water-repellent highest-class number uses a dropper for a processing base material surface, respectively, and

trickles this standard testing liquid in fixed quantity, and permeance is not accepted to be at all by after-progress viewing for 5 minutes.

[0086][Practice of OR (oil resistance) test] As shown in Table 2, As a standard examination solvent which gave oil-repellent "series", various organic solvents in which surface tension differs are dropped at a processing substrate in fixed quantity, The oil repellency of the processing substrate was quantitatively evaluated with a series of the highest oil repellency of the standard testing liquid to which permeance is not accepted at all by viewing using the method (based on an AATCC-118-1981/hydrocarbon resistance test) of observing the osmosis state of the drop after 30 second passage.

[0087][Practice of a stain test] Using the coffee and vegetable oil which held temperature at 50 **, respectively, and deep **** soy sauce, a fixed quantity of drops of each contamination liquid were dropped, it wiped off lightly with tissue paper 5 minutes afterward, and the degree of silverfish to the processing substrate side of each contamination liquid was observed visually. When displaying the degree of silverfish, the following judging standard was followed and it evaluated. The judging standard after contamination liquid wiping is as follows.

O : marks do not remain at all after wiping.

**: After wiping, although some ring stain is made, it is not conspicuous.

x: After wiping, marks remain and it is dramatically conspicuous clearly.

[0088]<<Example 1>> -- as the 1st-step processing -- an anionic form fluororesin emulsion water and oil repellent agent (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) Aqua franc TE-5A and the 5-% of the weight solution of 20 % of the weight of solid content were wrung using the nip roll after impregnating a filter paper (TYPE2 by Toyo Roshi Kaisha, Ltd., basis weight 130 g/m^2), and hot air drying was carried out for 5 minutes at 100 **. this processing treatment finishing filter paper of the 1st step -- as the 2nd-step processing -- a cation form fluororesin emulsion water and oil repellent agent (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) After being impregnated and wringing the DIKKU guard F-90 and the 5-% of the weight solution of 20 % of the weight of solid content with a nip roll, hot air drying was performed for 5 minutes at 160 **, and the processing substrate (X1) which gave the antifouling coat of the endurance of this invention was obtained.

[0089]About the above-mentioned processing substrate (X1), evaluation of the water and oil repellency before and behind friction durability test and antifouling property was carried out. Friction durability test used the calico cloth for the wear cloth based on JIS L-1042 using the abrasion tester of Gakushin-type, and carried out 3000 wear by 250 g of load. It evaluated by using AQ test as a water-repellent index, using coffee, vegetable oil, and soy sauce as an index of OR test and antifouling property as an oil-repellent index, and carrying out a stain test. The result was indicated to Table 3.

[0090]The fluorine concentration of the processing substrate was collectively shown in Table 3. The concentration of the fluorine element of the whole processing substrate among the numerical values indicated in front, Dotite Al Husson (made by , Inc. Dojin Chemical Laboratory) who is a colorimetry reagent of a fluorine atom is used, and it is the alizarin complexone method (in oxygen). [burn and] Mean the fluorine element concentration (% of the weight) quantified by the analytical method which carries out the colorimetry of the fluoric acid which carried out decomposition generation, and the fluorine atom concentration of the surface, The fluorine atom concentration (atm%) obtained using the AXIS-HS type by KRATOS by the XPS analysis method (X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy) is meant.

[0091]<<Example 2>> In the 1st-step impregnating processing in Example 1, it is an anionic form fluoro-resin water and oil repellent agent Aqua franc. It adds to the 5-% of the weight solution of TE-5A, The processing substrate (X2) which gave the antifouling coat of the endurance of this invention like Example 1 was obtained except using together the 30-% of the weight blend liquid of an acrylic emulsion (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, BONKOTO AN-185, 40 % of the weight of solid content, Tg30 **) as a binder.

[0092]<<Example 3>> In the 1st-step impregnating processing in Example 1, it is an anionic form fluororesin emulsion water and oil repellent agent Aqua franc. It adds to the 5-% of the weight solution of TE-5A, The processing substrate (X3) which gave the antifouling coat of the endurance of this invention like Example 1 was obtained except using together the 30-% of the weight blend liquid of an acrylic emulsion (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, BONKOTO AB-782, 40% of solid content weight, Tg-30 **) as a binder.
[0093]<<Example 4>> In the 1st-step impregnating processing in Example 1, it is an anionic form fluororesin emulsion water and oil repellent agent Aqua franc. It adds to the 5-% of the weight solution of TE-5A, The processing substrate (X4) which gave the antifouling coat of the endurance of this invention like Example 1 was obtained except using together the 30-% of the weight blend liquid of aqueous polyurethane resin (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make and Bon Dick 2250, 40 % of the weight of solid content) as a binder.
[0094]<<Comparative example 1>> In the 1st-step impregnating processing in Example 1, an anionic form fluororesin emulsion water and oil repellent agent is not used, And the processing substrate (Y1) which gave the coat like Example 1 was obtained except having used the cation form fluororesin emulsion water and oil repellent agent DIKKU guard's F-90 10% solution by the 2nd-step impregnating processing.
[0095]<<Comparative example 2>> In the 1st-step impregnating processing in Example 1, it is an anionic form fluororesin emulsion water and oil repellent agent Aqua franc. Concentration of TE-5A is used as solution 10%, And the processing substrate (Y2) which gave the coat like Example 1 was obtained except not using a fluorine system water and oil repellent agent in the 2nd-step impregnating processing.
[0096]<<Comparative example 3>> Fluorine system water and oil repellent agent DIKKU guard who uses toluene as an organic solvent in the 2nd-step impregnating processing Although the durable antifouling coat was obtained like Example 1 except having diluted NH-10 in the solution 5% by white spirit further, and having used it, In spite of the organic solvent at the time of the 2nd-step impregnating processing having volatilized and having installed the local exhaust ventilation, the workplace was full of the solvent smell and it checked that it was not desirable for reasons of sanitation [work environment].
[0097]
[Table 1]

表1 撥水性の級数	イソプロピルアルコール／水の混合比率 （体積比率）
1級	2／98
2級	5／95
3級	10／90
4級	20／80
5級	30／70
6級	40／60
7級	50／50
8級	60／40
9級	70／30

[0098]

[Table 2]

表2 撥油性の級数	使用した標準試験溶媒名	表面張力 (mN/m)
0級	撥油性が1級に及ばないもの	−
1級	ヌジョール	31．45
2級	ﾇｼﾞｮｰﾙ/n−ﾍｷｻﾃﾞｶﾝ=65/35体積%	29．60
3級	n−ヘキサデカン	27．30
4級	n−テトラデカン	26．35
5級	n−ドデカン	24．70
6級	n−デカン	23．50
7級	n−オクタン	21．40
8級	n−ヘプタン	19．75

[0099]

[Table 3]

表3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
加工基材の番号	X1	X2	X3	X4	Y1	Y2
フッ素濃度 (基材全体, 重量%)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.16	0.28
フッ素濃度 (表面, atm%)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08	0.10
AQテスト結果						
初期	9	9	9	9	9	9
摩耗試験後	8	9	9	9	6	6
ORテスト結果						
初期	7	7	7	7	7	7
摩耗試験後	6	7	7	7	4	4
汚れ試験結果						
コーヒー						
初期	○	○	○	○	○	○
摩耗試験後	○	○	○	○	×	△
サラダ油						
初期	○	○	○	○	○	○
摩耗試験後	○	○	○	○	△	○
こいくち醤油						
初期	○	○	○	○	○	○
摩耗試験後	○	○	○	○	△	△

[0100]

[Effect of the Invention]This invention uses together anionic form fluororesin emulsion independence or this emulsion, and aquosity distributed resin as the 1st-step processing, make it adhere to a substrate, it makes a coat form, and ranks second, The substrate which gave the soil-resistant-finish method making a cation form fluororesin emulsion adhere to a substrate as the 2nd-step processing, and making a coat form, and this processing method is provided. In order that the soil-resistant-finish method of this invention not only can give the performance which was excellent in water and oil repellency, abrasion resistance, washing resistance, etc. to paper or fibrin material, but may not use an organic solvent, it is also one of the features that it is the processing method which considered environment. As a use of the processing substrate which gave the soil-resistant-finish method of this invention, it can apply to various fields, such as garments, general merchandise, a building material, an interior raw material, a vehicle interior material, and wrapping, and is not limited in particular, for example.

[Translation done.]

STAINPROOF METHOD AND STAINPROOF BASE MATERIAL

Patent number: JP2003154307
Publication date: 2003-05-27
Inventor: HASHIGUCHI TSUNENORI; TANAKA KAZUYOSHI
Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS
Classification:
- international: B05D5/00; B32B27/30; C08F20/24; C09K3/00; D06M15/277; D06M15/576
- european:
Application number: JP20020199857 20020709
Priority number(s): JP20010229477 20010730; JP20020199857 20020709

Abstract of **JP2003154307**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stainproof method by which an outstanding performance such as resistance to wear and washing or water/oil repellency can be imparted to paper or a fibrous material and a stainproof base material. SOLUTION: This stainproof method is performed in two steps: the first step is to form a film by applying an anionic fluorores in an emulsion composed of a monopolymer of an ethylene unsaturated monomer (A) containing an alkyl fluoride group and/or a copolymer of the ethylene unsaturated monomer (A) containing the alkyl fluoride group and an ethylene unsaturated monomer (B) containing no alkyl fluoride group, and/or a polycondensation adduct of an alcohol (C) containing the alkyl fluoride group, as essential components, or both anionic fluorores in emulsion and aqueous dispersion resin, to a base material, and the second step is to apply the cationic fluorores in emulsion to the base material and thereby, form a stainproof film.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2003－154307
（P2003－154307A）
(43)公開日　平成15年５月27日(2003.5.27)

(51)Int.Cl.'	識別記号	ＦＩ		テーマコード'(参考)
Ｂ０５Ｄ　5/00		Ｂ０５Ｄ　5/00	Ｈ	４Ｄ０７５
Ｂ３２Ｂ　27/30		Ｂ３２Ｂ　27/30	Ｄ	４Ｆ１００
Ｃ０８Ｆ　20/24		Ｃ０８Ｆ　20/24		４Ｊ１００
Ｃ０９Ｋ　3/00		Ｃ０９Ｋ　3/00	Ｒ	４Ｌ０３３
Ｄ０６Ｍ　15/277		Ｄ０６Ｍ　15/277		

審査請求　未請求　請求項の数７　ＯＬ　（全 16 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002－199857(P2002－199857)
(22)出願日　平成14年７月９日(2002.7.9)
(31)優先権主張番号　特願2001－229477(P2001－229477)
(32)優先日　平成13年７月30日(2001.7.30)
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(71)出願人　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目35番58号
(72)発明者　橋口　恒則
大阪府泉大津市豊中町１－４－26－301
(72)発明者　田中　一義
大阪府和泉市はつが野２－10－４－401
(74)代理人　100088764
弁理士　高橋　勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　防汚加工方法、及び該加工方法を施した基材

(57)【要約】
【課題】　紙や繊維素材に対して、耐摩耗性、耐洗濯性、撥水撥油性などの優れた性能を付与出来る防汚加工方法と、該加工方法を施した基材を提供する。
【解決手段】　２段階で行う加工方法であり、基材に対して、第１段階目の加工としてフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）の単独重合体、及び／又はフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）とフッ素化アルキル基非含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）との共重合体、及び／又はフッ素化アルキル基含有アルコール（Ｃ）の重縮合付加体を必須成分とするアニオン型フッ素樹脂エマルジョン、又は該エマルジョンと水性分散型樹脂とを併用し基材に付着させ皮膜を形成させ、次いで、第２段階目の加工としてカチオン型フッ素樹脂エマルジョンを基材に付着させ防汚皮膜を形成させる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】　基材に対して、第１段階目の加工としてフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）の単独重合体、及び／又はフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）とフッ素化アルキル基非含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）との共重合体、及び／又はフッ素化アルキル基含有アルコール（Ｃ）の重縮合付加体を必須成分とするアニオン型フッ素樹脂エマルジョンを基材に付着させ皮膜を形成させ、更に、第２段階目の加工としてカチオン型フッ素樹脂エマルジョンを付着させることを特徴とする防汚加工方法。
【請求項２】　第１段階目の加工において、アニオン型フッ素樹脂エマルジョンと水性分散型樹脂とを併用し基材に付着させ皮膜を形成させる請求項１記載の防汚加工方法。
【請求項３】　第１段階目の加工におけるアニオン型フッ素樹脂エマルジョンの基材重量に対する付着量が１～３０重量％であり、且つ、第２段階目の加工におけるカチオン型フッ素樹脂エマルジョンの基材重量に対する付着量が１～３０重量％である請求項１又は２記載の防汚加工方法。
【請求項４】　アリザリンコンプレクソン法にて測定した加工基材中の全フッ素量が基材重量に対して０．０５～２．０重量％であり、且つ、Ｘ線光電子分光分析法にて分析した表面に配向しているフッ素原子量が０．０１～１ａｔｍ％である請求項１～３の何れか一項に記載の防汚加工方法。
【請求項５】基材が、紙、壁紙、不織布、人工皮革、合成皮革、織物、及び編物より選ばれる１種、又は２種以上の複合体である請求項１～４の何れか一項に記載の防汚加工方法。
【請求項６】　加工方法が、含浸法、スプレー法、コーティング法より選ばれる１種、又は２種以上を組み合わせた方法である請求項１～５の何れか一項に記載の防汚加工方法。
【請求項７】　基材が、紙、壁紙、不織布、人工皮革、合成皮革、織物、及び編物より選ばれる１種、又は２種以上の複合体であり、請求項１～６の何れか一項に記載の防汚加工方法を施したことを特徴とする基材。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、紙や繊維素材に対して、耐摩耗性、耐洗濯性、撥水撥油性などの優れた性能を付与出来る防汚加工方法、及び加工方法を施した基材に関する。更に詳しくは、従来のフッ素樹脂による加工方法よりも、紙や繊維素材に対して優れた耐摩耗性、耐洗濯性、撥水撥油性などを付与出来る防汚加工方法に関するものであり、該加工方法を施した紙、壁紙、不織布、人工皮革、合成皮革、織物、及び編物などより選ばれる１種、又は２種以上の複合体より選ばれる基材に関する。本発明は、衣料、雑貨、建築材料、インテリア素材、車輌内装材、包装材料などの広範囲の用途に利用可能である。
【０００２】
【従来の技術】従来、耐久性を具備する防汚加工方法としては、例えば、特開平３－２３４８７０号公報にて第１段階目に水系フッ素樹脂を付着させ、撥水撥油効果を発現させない状態で予備乾燥を行い、第２段階目に有機溶剤系のフッ素樹脂を付着させる２段階の加工方法が提案されている。本提案は、第２段階目に浸透力の高い有機溶剤系のフッ素樹脂を用いることにより、前処理で撥水撥油性を有するフッ素樹脂を用いても十分浸透し、且つフッ素樹脂が基材へ均一に充填されると共に表面にフッ素原子が規則的に配向することで防汚性を発現させるものである。しかしながら、上記の防汚加工方法は、第２段階目に有機溶剤系フッ素樹脂を使用しているために、近年の環境負荷低減の動き（特に、ＶＯＣ対策）に逆行しており、有機溶剤排出規制が強まる状況に適応していないのが現状である。また、有機溶剤を使用しているために、作業者の安全衛生上の問題や防災上防爆型設備を必要とするため設備コスト面での問題もあった。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、紙や繊維素材、人工皮革、合成皮革に対して、耐摩耗性、耐洗濯性、撥水撥油性などの優れた性能を付与出来る防汚加工方法と、該防汚加工方法を施した基材を提供することにある。
【０００４】
【解決する技術手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す特定の加工方法にて、紙や繊維素材、人工皮革、合成皮革に対して、耐摩耗性、耐洗濯性、撥水撥油性などの優れた性能を付与出来る防汚加工方法、及び該防汚加工方法を施した基材を提供出来ることを見出し、本発明を完成させるに至った。
【０００５】即ち、本発明は、基材に対して、第１段階目の加工としてフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）の単独重合体、及び／又はフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）とフッ素化アルキル基非含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）との共重合体、及び／又はフッ素化アルキル基含有アルコール（Ｃ）の重縮合付加体を必須成分とするアニオン型フッ素樹脂エマルジョンを基材に付着させ皮膜を形成させ、更に、第２段階目の加工としてカチオン型フッ素樹脂エマルジョンを付着させることを特徴とする防汚加工方法を提供するものであり、
【０００６】また、本発明は、前記の防汚加工方法を施したことを特徴とする、紙、壁紙、不織布、人工皮革、合成皮革、織物、及び編物より選ばれる１種、又は２種以上の複合体より選ばれる基材を提供するものである。

$-CH_2CH(CH_2)_n-$ 連結基 [2]

|

OH

$-(CH_2)_nNSO_2-$ 連結基 [3]

|

R_2

$-(CH_2)_nNCO-$ 連結基 [4]

|

R_2

【0017】(但し、連結基[1]～[4]中のnは1～10の整数であり、R_2はHまたは炭素数1～6のアルキル基である。)

【0018】更に、

【0019】

【化3】

$-CH-$ 連結基 [5]

|

CH_3

$-CH-$ 連結基 [6]

|

CH_2CH_3

CH_3 連結基 [7]

|

$-C-$

|

CH_3

【0020】または、

【0021】

【化4】

CF_3 連結基 [8]

|

$-C-$

|

H

CF_3 連結基 [9]

|

$-C-$

|

CF_3

CF_3 連結基 [10]

|

$-C-$

|

CH_3

【0022】等であり、aは0または1である。)にて表わされる化合物や、一般式《2》の如き分子中にパーフロロアルキル基を複数個有する化合物〔一般式《2》中、mは1～14の整数である。〕である。

【0023】

【化5】

$$CH_2=COOCH_2CH_2C_mF_{2m+1} \quad \text{一般式《2》}$$

|

$CH_2CH_2C_mF_{2m+1}$

【化6】

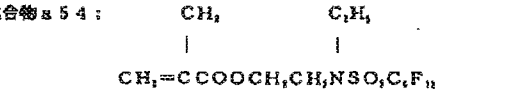
【0024】本発明で使用するフッ素化アルキル基含有(メタ)アクリレートの具体例としては、以下の如きものが挙げられる。例えば、

【0025】

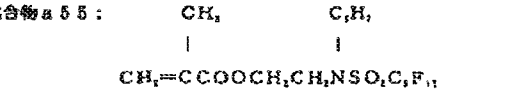
化合物a52：　$CH_2=CHCOO(CH_2)_2(CF_2)_8CF(CF_3)_2$

化合物a53：

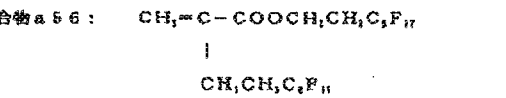
化合物a54：



化合物a55：



化合物a56：



【0034】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。また、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（A）は1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。

【0035】本発明で使用するフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（A）は、本発明に係わる基材表面に固着して高度の防汚性、撥水性、耐久性を付与する目的で分子内に導入されるものである。

【0036】本発明で使用するフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（A）におけるフッ素化アルキル基、及び／又はフッ素化アルケニル基の炭素数は、防汚皮膜の撥水性を発現するために3～20の範囲が好ましく、より高度な撥水性を発現し且つエマルジョンの安定性を保持するためには6～12の範囲がより好ましい。

【0037】本発明で使用するアニオン型及びカチオン型フッ素樹脂エマルジョンは、上記のフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（A）の1種又は2種以上を単独で重合せしめて得られるホモポリマーを用いてもよいし、前記不飽和単量体（A）とフッ素化アルキル基非含有エチレン性不飽和単量体（B）を共重合してもよい。該単量体（B）は加工処理用配合液中の他の原料に対する相溶性、重合反応性、コスト等を考慮して、目的に応じて適宜選択出来る。尚、本発明において、加工処理用配合液とは、第1段階目、及び第2段階目の含浸加工、スプレー加工、又は塗布加工時に使用される水性分散型樹脂、それに使用される乳化剤、水や有機溶剤のほか、目的とする性能を発現するための各種添加物に至る全ての配合物を意味する。

【0038】本発明で使用するフッ素化アルキル基非含有エチレン性不飽和単量体（B）としては、特に制限はなく、公知公用の化合物であれば何れのものでも使用できる。該単量体（B）の具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、核置換スチレン、ジアセトンアクリルアミド、アクリロニトリル、アクリルアミド、クロロプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジン、N－ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸、酢酸ビニル等の脂肪酸ビニル、また、α，β－エチレン性不飽和カルボン酸、即ち、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマール酸、イタコン酸等の一価ないし二価のカルボン酸、また、α，β－エチレン性不飽和カルボン酸の誘導体として、アルキル基の炭素数が1～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステル（以後（メタ）アクリル酸アルキルエステルはアクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルの両方を総称するものとする）、即ち、（メタ）アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、2－エチルヘキシル、デシル、ドデシル、ステアリルエステル等、また（メタ）アクリル酸の炭素数1～18のヒドロキシアルキルエステル、即ち、2－ヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシプロピルエステル、ヒドロキシブチルエステル等が例示でき、

【0039】また、他の単量体（B）としては、（メタ）アクリル酸の炭素数1～18のアミノアルキルエステル（例えば、ジメチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノプロピルエステル等）、（メタ）アクリル酸の炭素数が3～18のエーテル酸素含有アルキルエステル（例えば、メトキシエチルエステル、エトキシエチルエステル、メトキシプロピルエステル、メチルカルビルエステル、エチルカルビルエステル、ブチルカルビルエステル等）、橋状結合含有モノマー（例えば、ジシクロペンタニルオキシルエチ

ル（メタ）アクリレート、イソボルニルオキシルエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ジメチルアダマンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート等）、アルキル炭素数が1～18のアルキルビニルエーテル（例えば、メチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル等）、（メタ）アクリル酸のグリシジルエステル（例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等）、更に、サートマー社製スチレンマクロモノマー4500、東亜合成（株）社製AA-6、AN-6等の各種マクロモノマーが例示でき、

【0040】更に、本発明で使用する他のフッ素化アルキル基非含有エチレン性不飽和単量体（B）としては、シランカップング基含有単量体（γ-メタクリロキシプロピルメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメチキシシラン等）、分子中に極性基とりわけアニオン性基や水酸基を含有するモノマー（アクリル酸、メタアクリル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、部分スルホン化スチレン、モノ（アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、モノ（メタクリロキシエチル）アシッドホスフェート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等）、ポリジメチルシロキサン鎖を有するシリコーンモノ（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレン基を含有する（メタ）アクリレート、及びビニル系単量体等が挙げられる。

【0041】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。本発明に係わるフッ素化アルキル基非含有エチレン性不飽和単量体（B）は、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。

【0042】本発明で使用するアニオン型及びカチオン型フッ素樹脂エマルジョンを共重合体として得る場合の前記単量体（A）と前記単量体（B）の割合は、加工処理用配合液組成、目的とする防汚皮膜の性能レベル、塗工方法等によっても異なるが、好ましくは（A）／（B）＝5～95／95～5重量比の範囲であり、より好ましくは（A）／（B）＝30～80／70～20重量比の範囲であり、特に好ましくは（A）／（B）＝40～70／60～30重量比の範囲である。

【0043】更には、本発明で使用するアニオン型及びカチオン型フッ素樹脂エマルジョンの重合体の融点、ガラス転移点、あるいは流動開始温度、軟化点の何れかが好ましくは20℃以上であり、より好ましくは50～160℃の範囲である。尚、本発明で云う重合体の中には、単独重合体、共重合体も含む。

【0044】また、本発明で使用するアニオン型及びカチオン型フッ素樹脂エマルジョンの重合体の重量平均分子量は、好ましくは700～100,000の範囲であり、より好ましくは3,000～30,000の範囲である。かかる範囲であれば優れた耐久性、防汚性、及び基材への密着性を得ることが出来る。

【0045】本発明に係わる単独重合体、又は共重合体の製造方法には何ら制限はなく、公知の方法、即ちラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等の重合機構に基づき、溶液重合法、塊状重合法、更にエマルジョン重合法等によって製造できるが、特にラジカル重合法が簡便であり、工業的に好ましい。

【0046】この場合重合開始剤としては、当業界公知のものを使用することができ、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ジアシル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン等のアゾ化合物、金属キレート化合物等が挙げられる。

【0047】更に、必要に応じて、ラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸等の連鎖移動剤や、更にγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のカップリング基含有チオール化合物を使用することができる。

【0048】また、光増感剤や光開始剤の存在下での光重合あるいは放射線や熱をエネルギー源とする重合によっても、本発明に係るフッ素系のランダムもしくはブロック共重合体を得ることができる。

【0049】重合反応は、溶剤の存在下又は非存在下の何れでも実施出来、特に限定はしないが、溶剤存在下の場合の方が好ましく、使用する溶剤としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-オキシプロピオン酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の極性溶剤；メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、エチルセロソルブアセテート等のエーテル類：プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエー

テルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類及びそのエステル類；1，1，1−トリクロルエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤；テトラヒドロフラン；ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；更に、パーフロロオクタン、パーフロロトリーn−ブチルアミン等のフッ素化イナートリキッド類の何れも使用できる。尚、本発明が上記具体例によって何等限定されるものでないことは勿論である。

【0050】また、本発明で使用するアニオン型及びカチオン型フッ素樹脂エマルジョンの重合体の重量平均分子量は、通常、開始剤濃度や連鎖移動剤濃度によって好ましい範囲に調整できる。

【0051】本発明で使用するアニオン型フッ素樹脂エマルジョンとしては、上記フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（A）の単独重合体、及び／又はフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（A）とフッ素化アルキル基非含有エチレン性不飽和単量体（B）との共重合体を用いることができるのは前述の通りであるが、その他にフッ素化アルキル基含有アルコール（C）の重縮合付加体を用いることもできる。

【0052】本発明で使用するフッ素化アルキル基含有アルコール（C）の重縮合付加体とは、炭素数が3〜20のフッ素化アルキル基、及び／又はフッ素化アルケニル基を含有する一価又は多価アルコールと炭素数が3〜30の炭化水素系骨格を有する一価又は多価アルコール、及び炭素数が4〜20であるフッ素化アルキル基を含有もしくは含有しない（ポリ）カルボン酸との重縮合によって得られる重量平均分子量が、好ましくは1000以上の（ポリ）エステル化合物、

【0053】炭素数が3〜20のフッ素化アルキル基、及び／又はフッ素化アルケニル基を含有する一価又は多価アルコールと炭素数が3〜30の炭化水素系骨格を有する一価又は多価アルコール、及び公知公用の（ポリ）有機イソシアネート類との重縮合によって得られる重量平均分子量が700以上の（ポリ）ウレタン化合物、及び、

【0054】炭素数3〜20のフッ素化アルキル基、及び／又はフッ素化アルケニル基を含有するエポキシ基含有単量体とフッ素化アルキル基を含有しないポロリレンオキサイド、又はエピクロルヒドリン等の公知公用のエポキシ化合物との重縮合によって得られる重量平均分子量が3000以上の重縮合付加物を言う。

【0055】フッ素化アルキル基含有アルコール（C）及びフッ素化アルキル基含有（ポリ）カルボン酸は公知公用のフッ素化アルキル基を含有するアルコール及び（ポリ）カルボン酸を使用することができる。該重縮合付加体を構成する原料の具体例としては、例えば、次に示す化合物が挙げられる。

【0056】

化合物C1：　$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$
化合物C2：　$C_7F_{15}CH_2CH_2OH$
化合物C3：　$C_7F_{15}CH_2OH$
化合物C4：　$C_8F_{17}CH_2CH_2OH$
化合物C5：　$C_6F_{13}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$
化合物C6：　$C_6F_{13}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2OH$
化合物C7：　$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH(OH)CH_2OH$
化合物C8：　$C_9F_{17}O(C_6H_4)CH_2CH_2OH$
化合物C9：　$C_9F_{15}CON(C_2H_5)CH_2CH_2OH$
化合物C10：　$C_{10}F_{19}N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$
化合物C11：　$C_7F_{15}COOH$
化合物C12：　$C_9F_{17}O(C6H4)COOH$
化合物C13：　$C_8F_{17}SO_2N(C3H7)CH2COOH$
化合物C14：　$C_8F_{17}CH2CH2C(COOH)HCOOH$

【0057】上記カルボン酸の具体例としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、サバチン酸、トリメリット酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1，3−シクロペンタンジカルボン酸、1，4−シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1，4−ナフタレンジカルボン酸、2，5−ナフタレンジカルボン酸、2，6−ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1，2−ビス（フェノキシ）エタン−p，p'−ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；p−ヒドロキシ安息香酸、p−（2−ヒドロキシエトキシ）安息香酸及びこれらヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等が挙げらる。

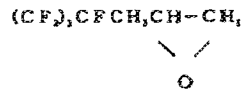
【0058】炭化水素系の一価又は多価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3−プロパンジオール、1，4−ブタンジオール、1，5−ペンタンジオール、3−メチル−1，5−ペンタンジオール、1，6−ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、2−エチルヘキサノール、ステアリルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量300〜6，000）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1，4−シクロヘキサンジオール、1，4−シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノン及びそれらのアルキレンオキシド付加体等が挙げられる。

【0059】また、有機（ポリ）イソシアネート類の具体例としては、例えば、2，4－トリレンジイソシアネート、2，6－トリレンジイソシアネート、m－フェニレンジイソシアネート、p－フェニレンジイソシアネート、4，4'－ジフェニルメタンジイソシアネート、2，4'－ジフェニルメタンジイソシアネート、2，2'－ジフェニルメタンジイソシアネート、3，3'－ジメチル－4，4'－ビフェニレンジイソシアネート、3，3'－ジメトキシ－4，4'－ビフェニレンジイソシアネート、3，3'－ジクロロ－4，4'－ビフェニレンジイソシアネート、1，5－ナフタレンジイソシアネート、1，5－テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1，6－ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1，3－シクロヘキシレンジイソシアネート、1，4－シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4，4'－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3，3'－ジメチル－4，4'－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

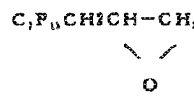
【0060】更に、本発明で使用する炭素数3～20のフッ素化アルキル基、及び／又はフッ素化アルケニル基を含有するエポキシ基含有単量体としては、例えば、下記のような化合物、〔エポキシ1〕～〔エポキシ5〕等が挙げられる。尚、本発明が下記の具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。

【0061】

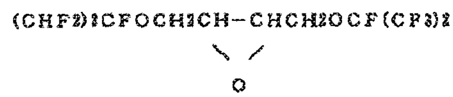
【化13】



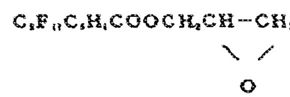
〔エポキシ1〕



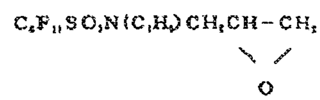
〔エポキシ2〕



〔エポキシ3〕



〔エポキシ4〕



〔エポキシ5〕

【0062】本発明で使用するフッ素化アルキル基含有アルコール（C）の重縮合付加体は、（ポリ）エステル化合物、あるいは、（ポリ）ウレタン化合物、エポキシ化合物単独でもよいし、（ポリ）エステル化合物と（ポリ）ウレタン化合物、エポキシ化合物のうちの2種以上の混合物であっても構わない。

【0063】本発明で使用するフッ素樹脂エマルジョンは上記化合物を乳化剤によりエマルジョン化することにより得られる。その際に用いられる乳化剤は公知公用の化合物を使用することができるが、本発明では第1段階目、第2段階目に用いるフッ素樹脂エマルジョンがそれぞれアニオン型、カチオン型であるため、そのイオン性を考慮して使用しなければならない。即ち、第1段階目の防汚皮膜形成用フッ素樹脂エマルジョンにはアニオン型を用い、第2段階目の防汚皮膜形成用フッ素樹脂エマルジョンにはカチオン型を用いなければならない。但し、ノニオン性乳化剤については何れのフッ素樹脂エマルジョンを乳化する際にも使用することができる。

【0064】本発明で使用する乳化剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート等のノニオン系乳化剤；オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルフォン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルフォン酸塩、アル

カンスルフォネートナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルフォン酸ナトリウム塩等のアニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニル硫酸塩等のノニオンアニオン系乳化剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン系乳化剤、及びフッ素系、シリコーン系の特殊乳化剤等が挙げられる。

【0065】本発明で使用するアニオン型フッ素樹脂エマルジョン、及びカチオン型フッ素樹脂エマルジョンは、所望の撥水撥油性を発現し、優れた耐久性と防汚性を兼備するために、組成中にフッ素原子を好ましくは5重量%以上、より好ましくは10〜60重量%の範囲で含有する。

【0066】本発明では、第1段階目の加工において、アニオン型フッ素樹脂エマルジョンと水性分散型樹脂とを併用し基材に付着させ皮膜を形成させることが好ましい。第1段階目の防汚皮膜形成工程において、水性分散型樹脂を併用することは、アニオン型フッ素樹脂エマルジョンと基材とのバインダー的役割を果たすほか、基材とのバインディング性の向上、及び防水性、耐摩耗性を具備するために、有効な手段となる。

【0067】本発明で使用する水性分散型樹脂としては、公知公用の樹脂がいずれも使用できるが、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エチレン／塩化ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル樹脂、スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／ブタジエン／アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリル酸エステルーブタジエン共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、スチレン／アクリル酸エステル共重合体の高分子エマルジョン、高分子ラテックスエマルジョン等が挙げられる。

【0068】本発明に係る第1段階目の加工において、アニオン型フッ素樹脂エマルジョンとバインダー、即ち、水性分散型樹脂の混合して用いる場合の両者の比率は、固形分重量比で好ましくは4／100〜30／100の範囲であり、より好ましくは7／100〜15／100の範囲である。かかる範囲の固形分重量比でアニオン型フッ素樹脂エマルジョンと水性分散型樹脂を混合し用いれば、優れた防汚性、耐久性を発現することが出来る。

【0069】本発明の防汚加工方法では、第1段階目の加工におけるアニオン型フッ素樹脂エマルジョンの基材重量に対する付着量が好ましくは1〜30重量%であり、且つ、第2段階目の加工におけるカチオン型フッ素樹脂エマルジョンの基材重量に対する付着量が好ましくは1〜30重量%である。

【0070】本発明に係る第1段階目、及び第2段階目の処理浴濃度は、耐久性、防汚性等の要求性能レベルと加工により発生するコストのバランスを考慮して決定しなければならない。性能を維持してコストメリットを発現するためには、第1段階目、第2段階目のいずれの処理浴濃度も樹脂固形分に換算して0．05〜10．0重量%が好ましく、0．2〜5重量%がより好ましい。

【0071】本発明の防汚加工方法を施した最終加工基材の全体のフッ素元素の濃度（アリザリンコンプレクソン法にて測定）は、基材重量に対し、好ましくは0．05〜2．0重量%であり、より好ましくは0．10〜1．1重量%の範囲である。また、表面のフッ素原子濃度（X線光電子分光分析法にて測定）は、好ましくは0．01〜1atm%であり、より好ましくは0．05〜0．5atm%の範囲である。

【0072】本発明における加工基材全体のフッ素元素濃度は、フッ素原子の比色定量試薬であるドータイト・アルフッソン（株式会社　同仁化学研究所製）を使用してアリザリンコンプレクソン法（酸素中で燃焼し、分解生成したフッ酸を比色定量する分析方法）により定量されたフッ素元素濃度（重量%）を意味し、また表面のフッ素原子濃度は、KRATOS社製AXIS−HS型を用いてXPS（X−Ray Photoelectron Spectroscopy、X線光電子分光法）分析により得られたフッ素原子濃度（atm%）を意味する。

【0073】本発明において、フッ素樹脂エマルジョンを強固に基材に付着させる方法としては、通常用いられている公知方法を使用出来、例えば、浸漬法、含浸法、スプレー塗布法、コーティング塗布法などを適宜選択し使用することが出来、あるいは組み合わせて用いてもよい。以上のような方法でフッ素樹脂エマルジョンを含む液を付着させた後、乾燥、キュアリングによる熱固着を行うことができる。

【0074】また、具体的な樹脂付着後の乾燥条件は、特に限定はしないが、第1段階目のアニオン型フッ素樹脂エマルジョン及びバインダーの役割を担う水性分散型樹脂を基材に付着せしめた後、通常、好ましくは80℃〜200℃、より好ましくは100℃〜140℃で加工基材が乾くまでの時間、つまり、加工した樹脂が第2段階目のカチオン型フッ素樹脂エマルジョンに溶出しないまでの乾燥時間が必要である。次いで、第2段階目のカチオン型フッ素樹脂エマルジョンを付着せしめ、乾燥及びキュアリングする条件は、通常、好ましくは80℃〜200℃、より好ましくは120℃〜180℃で30秒〜10分の乾燥及びキュアリングが適当である。

【0075】本発明の防汚加工方法を施した基材としては、例えば、紙、壁紙、不織布、人工皮革、合成皮革、織物、及び編物より選ばれる1種、又は2種以上の複合体などが挙げられる。

【0076】本発明の防汚加工方法を施した加工基材の

用途としては、例えば、衣料、雑貨、建築材料、インテリア素材、車輌内装材、包装材料等、種々の分野に応用可能であり、特に限定されるものではない。

【００７７】尚、本発明の態様は、上述したように、基材に対して、第１段階目の加工としてフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）の単独重合体、及び／又はフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）とフッ素化アルキル基非含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）との共重合体、及び／又はフッ素化アルキル基含有アルコール（Ｃ）の重縮合付加体を必須成分とするアニオン型フッ素樹脂エマルジョンを基材に付着させ皮膜を形成させ、更に、第２段階目の加工としてカチオン型フッ素樹脂エマルジョンを付着させることを特徴とする防汚加工方法にかかるものである。

【００７８】本発明の他の態様の一つとしては、第１段階目の加工において、アニオン型フッ素樹脂エマルジョンと水性分散型樹脂とを併用し基材に付着させ皮膜を形成させる上記の防汚加工方法にかかるものである。

【００７９】本発明の他の態様の一つとしては、第１段階目の加工におけるアニオン型フッ素樹脂エマルジョンの基材重量に対する付着量が１～３０重量％であり、且つ、第２段階目の加工におけるカチオン型フッ素樹脂エマルジョンの基材重量に対する付着量が１～３０重量％である上記の各防汚加工方法にかかるものである。

【００８０】本発明の他の態様の一つとしては、アリザリンコンプレクソン法にて測定した加工基材中の全フッ素量が基材重量に対して０．０５～２．０重量％であり、且つ、Ｘ線光電子分光分析法にて測定した表面に配向しているフッ素原子量が０．０１～１ａｔｍ％である上記の各防汚加工方法にかかるものである。

【００８１】本発明の他の態様の一つとしては、基材が、紙、壁紙、不織布、人工皮革、合成皮革、繊物、及び編物より選ばれる１種、又は２種以上の複合体である上記の各防汚加工方法にかかるものである。

【００８２】本発明の他の態様の一つとしては、加工方法が、含浸法、スプレー法、コーティング法より選ばれる１種、又は２種以上を組み合わせた方法である上記の各防汚加工方法にかかるものである。

【００８３】本発明の他の態様の一つとしては、紙、壁紙、不織布、人工皮革、合成皮革、繊物、及び編物より選ばれる１種、又は２種以上の複合体であり、上記の各防汚加工方法を施した基材にかかるものである。

【００８４】

【実施例】以下、本発明を実施例と比較例により、一層、具体的に説明する。以下において、％は、特にことわりのない限り、全て重量基準である。試料の諸特性は以下の方法で測定した。尚、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【００８５】［ＡＱテストの実施方法］表１に示すように標準試験溶液としてイソプロピルアルコールと水を一定比率で混合し、それぞれの溶液に対して撥水性の強さを段階的に表す呼称として「級数」を付与した。この標準試験溶液を、それぞれ加工基材表面にスポイドを用いて一定量滴下し、５分間経過後目視により全く浸込みの認められない、撥水性の最高級数をもって加工基材の撥水性を定量的に評価した。

【００８６】［ＯＲ（オイル　レジスタンス）テストの実施方法］表２に示すように、撥油性の「級数」を付与した標準試験溶媒として、表面張力の異なる種々の有機溶媒を加工基材に一定量滴下し、３０秒経過後の液滴の浸透状態を観察する方法（ＡＡＴＣＣ－１１８－１９８１／ハイドロカーボン・レジスタンス・テストに準拠）を用い、目視により全く浸込みの認められない標準試験溶液の最高撥油性の級数をもって加工基材の撥油性を定量的に評価した。

【００８７】［汚れ試験の実施方法］それぞれ温度を５０℃に保持したコーヒー、サラダ油、及びこいくち醤油を用いて、各汚染液の液滴を一定量滴下し、５分後にティッシュペーパーで軽く拭き取り、各汚染液の加工基材面に対するシミの度合いを目視にて観察した。シミの度合いの表示に際しては、下記の判定基準に則り評価した。汚染液拭き取り後の判定基準は以下の通りである。

○：拭き取り後、全く跡が残らない。

△：拭き取り後、若干の輪染みができるが目立たない。

×：拭き取り後、跡が残り明らかに非常に目立つ。

【００８８】《実施例１》第１段階目の加工として、アニオン型フッ素樹脂エマルジョン撥水撥油剤（大日本インキ化学工業(株)製、アクアフラン　ＴＥ－５Ａ、固形分２０重量％）の５重量％水溶液を沪紙（東洋沪紙(株)製ＴＹＰＥ２、坪量１３０ｇ／ｍ²）に含浸後、ニップロールを用いて絞り、１００℃にて５分間熱風乾燥させた。更に、この第１段階目の加工処理済み沪紙に、第２段階目の加工としてカチオン型フッ素樹脂エマルジョン撥水撥油剤（大日本インキ化学工業（株）製、ディックガードＦ－９０、固形分２０重量％）の５重量％水溶液を含浸し、ニップロールにて絞った後、１６０℃にて５分間熱風乾燥を行い、本発明の耐久性の防汚皮膜を施した加工基材（Ｘ１）を得た。

【００８９】上記の加工基材（Ｘ１）について、摩擦耐久性試験前後における撥水撥油性、防汚性の評価を実施した。摩擦耐久性試験は、学振型の摩耗試験機を用いてＪＩＳ　Ｌ－１０４２に準拠し、摩耗布にカナキン布を使用して、荷重２５０ｇにて３０００回の摩耗を実施した。尚、撥水性の指標としてＡＱテスト、撥油性の指標としてＯＲテスト、防汚性の指標としてコーヒー、サラダ油、醤油を用いて汚れ試験を実施することにより評価した。その結果を表３に記載した。

【００９０】また、併せて表３に加工基材のフッ素濃度を示した。表中に記載している数値のうち、加工基材全体のフッ素元素の濃度は、フッ素原子の比色定量試薬で

あるドータイト・アルフッソン（株式会社　同仁化学研究所製）を使用してアリザリンコンプレクソン法（酸素中で燃焼し、分解生成したフッ酸を比色定量する分析方法）により定量されたフッ素元素濃度（重量％）を意味し、また表面のフッ素原子濃度は、ＫＲＡＴＯＳ社製ＡＸＩＳ－ＨＳ型を用いてＸＰＳ分析法（Ｘ－ｒａｙ　ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ　ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ、Ｘ線光電子分光法）により得られたフッ素原子濃度（ａｔｍ％）を意味する。

【００９１】《実施例２》実施例１における第１段階目の含浸加工において、アニオン型フッ素樹脂撥水撥油剤アクアフラン　ＴＥ－５Ａの５重量％水溶液に加えて、バインダーとしてアクリルエマルジョン（大日本インキ化学工業(株)製、ボンコート　ＡＮ－１８５、固形分４０重量％、Ｔｇ３０℃）の３０重量％配合液を併用する以外は、実施例１と同様にして本発明の耐久性の防汚皮膜を施した加工基材（Ｘ２）を得た。

【００９２】《実施例３》実施例１における第１段階目の含浸加工において、アニオン型フッ素樹脂エマルジョン撥水撥油剤アクアフラン　ＴＥ－５Ａの５重量％水溶液に加えて、バインダーとしてアクリルエマルジョン（大日本インキ化学工業(株)製、ボンコートＡＢ－７８２、固形分重量４０％、Ｔｇ－３０℃）の３０重量％配合液を併用する以外は、実施例１と同様にして本発明の耐久性の防汚皮膜を施した加工基材（Ｘ３）を得た。

【００９３】《実施例４》実施例１における第１段階目の含浸加工において、アニオン型フッ素樹脂エマルジョン撥水撥油剤アクアフラン　ＴＥ－５Ａの５重量％水溶液に加えて、バインダーとして水性ポリウレタン樹脂（大日本インキ化学工業(株)製、ボンディック　２２５０、固形分４０重量％）の３０重量％配合液を併用する以外は、実施例１と同様にして本発明の耐久性の防汚皮膜を施した加工基材（Ｘ４）を得た。

【００９４】《比較例１》実施例１における第１段階目の含浸加工において、アニオン型フッ素樹脂エマルジョン撥水撥油剤を使用せず、且つ第２段階目の含浸加工にて、カチオン型フッ素樹脂エマルジョン撥水撥油剤ディックガードＦ－９０の１０％水溶液を用いた以外は、実施例１と同様にして皮膜を施した加工基材（Ｙ１）を得た。

【００９５】《比較例２》実施例１における第１段階目の含浸加工において、アニオン型フッ素樹脂エマルジョン撥水撥油剤アクアフラン　ＴＥ－５Ａの濃度を１０％水溶液とし、且つ第２段階目の含浸加工においてフッ素系撥水撥油剤を使用しない以外は、実施例１と同様にして皮膜を施した加工基材（Ｙ２）を得た。

【００９６】《比較例３》第２段階目の含浸加工において、有機溶剤としてトルエンを用いているフッ素系撥水撥油剤ディックガード　ＮＨ－１０を更にホワイトスピリットにより５％溶液に希釈して用いた以外は、実施例１と同様にして耐久性の防汚皮膜を得たが、第２段階目の含浸加工時の有機溶剤が揮発し、局所排気装置を設置しているにもかかわらず、作業場に溶剤臭が充満し、作業環境衛生上好ましくないことを確認した。

【００９７】

【表１】

表１ 撥水性の級数	イソプロピルアルコール／水の混合比率 （体積比率）
１級	２／９８
２級	５／９５
３級	１０／９０
４級	２０／８０
５級	３０／７０
６級	４０／６０
７級	５０／５０
８級	６０／４０
９級	７０／３０

【００９８】

【表２】

表2 撥油性の級数	使用した標準試験溶媒名	表面張力 (mN/m)
0級	撥油性が1級に及ばないもの	−
1級	ヌジョール	31.45
2級	ﾇｼﾞｮｰﾙ/n-ヘキサデカン=65/35体積%	29.60
3級	n-ヘキサデカン	27.30
4級	n-テトラデカン	26.35
5級	n-ドデカン	24.70
6級	n-デカン	23.50
7級	n-オクタン	21.40
8級	n-ヘプタン	19.75

【0099】

【表3】

表3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
加工基材の番号	X1	X2	X3	X4	Y1	Y2
フッ素濃度 (基材全体,重量%)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.16	0.28
フッ素濃度 (表面,atm%)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08	0.10
AQテスト結果						
初期	9	9	9	9	9	9
摩耗試験後	8	9	9	9	6	6
ORテスト結果						
初期	7	7	7	7	7	7
摩耗試験後	6	7	7	7	4	4
汚れ試験結果						
コーヒー						
初期	○	○	○	○	○	○
摩耗試験後	○	○	○	○	×	△
サラダ油						
初期	○	○	○	○	○	○
摩耗試験後	○	○	○	○	△	○
こいくち醤油						
初期	○	○	○	○	○	○
摩耗試験後	○	○	○	○	△	△

【0100】

【発明の効果】本発明は、第1段階目の加工としてアニオン型フッ素樹脂エマルジョン単独、又は該エマルジョンと水性分散型樹脂を併用し基材に付着させ皮膜を形成させ、次いで、第2段階目の加工としてカチオン型フッ素樹脂エマルジョンを基材に付着させ皮膜を形成させることを特徴とする防汚加工方法、及び該加工方法を施した基材を提供する。本発明の防汚加工方法は、紙や繊維素材に対して、撥水撥油性、耐摩耗性、耐洗濯性などの優れた性能を付与出来るばかりでなく、有機溶剤を使用しないため環境に配慮した加工方法であることも特徴の一つである。本発明の防汚加工方法を施した加工基材の用途としては、例えば、衣料、雑貨、建築材料、インテリア素材、車輌内装材、包装材料等、種々の分野に応用

可能であり、特に限定されるものではない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	FI	テーマコード(参考)
D06M 15/576		D06M 15/576	

Fターム(参考) 4D075 AA01 AB01 AE03 AE19 AE27
BB91Z BB92Y BB92Z CA02
CA31 CA34 CA36 CA37 DA04
DB16 DB18 DB20 DB36 DB43
DB48 DB53 DC02 DC03 DC13
DC36 DC38 EA06 EA13 EB12
EB13 EB14 EB15 EB16 EB19
EB20 EB22 EB32 EB33 EB35
EB38
4F100 AK17B AL05B AT00A BA02
BA10A BA10B DG10A DG12A
DG13A DG15A EH462 EH612
EH862 EJ822 GB08 GB15
GB33 JL06 JM01B YY00
4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AB02Q
AC03Q AC04Q AG04Q AJ02Q
AJ08Q AJ09Q AL03Q AL04Q
AL05Q AL08P AL09Q AL10Q
AL26P AM02Q AM15Q AM21Q
AP01Q AQ08Q AQ12Q AR09Q
AS02Q AS03Q AS07Q BA03P
BA05Q BA06Q BA07P BA16Q
BA31Q BA34P BA56Q BA59P
BA65Q BA77Q BA81Q BB17P
BB18P BC09Q BC12Q CA01
CA04 EA07 JA01 JA11 JA13
4L033 AA01 AA04 AB04 AB09 AC15
BA21 CA22 CA70